

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-351271

(43)Date of publication of application : 19.12.2000

(51)Int.Cl.

B41M 5/00
B05D 5/04
B05D 7/00
B41J 2/01
C08J 7/04
C08K 3/00
C08K 5/101
C08L 31/04
C08L 83/04
C08L 91/06
C08L101/16

(21)Application number : 11-165868

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 11.06.1999

(72)Inventor : SUMIDA KATSUHIKO
OMURA MASAYA

(54) RECORDING SHEET AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a recording sheet which shows a high quality/performance level in terms of ink absorption, anti-blocking properties, color reproducibility, recorded image, the water resistance, weatherability, transparency and surface gloss of a recorded image or recorded characters.

SOLUTION: The recording sheet is constituted of a base material, an ink absorptive layer formed on at least one of the faces of the base material and a porous layer which is freely peelable from the ink absorptive layer, formed on the ink absorptive layer. The interlayer adhesive strength between the porous layer and the ink absorptive layer is 1-500 g/15 mm. The ink absorptive layer may contain at least either of a mold release agent or fine particles as a component and also may contain a crosslinking agent or a curing agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-351271

(P2000-351271A)

(43) 公開日 平成12年12月19日 (2000. 12. 19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-コ-ド* (参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B 2 C 0 5 6
B 0 5 D 5/04		B 0 5 D 5/04	2 H 0 8 6
7/00		7/00	F 4 D 0 7 5
B 4 1 J 2/01		C 0 8 J 7/04	C F D H 4 F 0 0 6
C 0 8 J 7/04	C F D	C 0 8 K 3/00	4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-165868

(22) 出願日 平成11年6月11日 (1999. 6. 11)

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 隅田 克彦

兵庫県姫路市余部区上余部500

(72) 発明者 大村 雅也

兵庫県姫路市網干区新在家940

(74) 代理人 100090686

弁理士 鍛田 充生

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 記録用シート及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 インク吸収性、耐ブロッキング性、色再現性、記録画像または文字の耐水性、耐候性、透明性、表面光沢に優れた記録用シートを得る。

【解決手段】 基材と、基材の少なくとも片面に形成されたインク吸収層と、このインク吸収層の上にインク吸収層に対して剥離可能な多孔質層とで記録用シートを構成する。多孔質層とインク吸収層との層間接着強度が1～500 g/15 mmである。インク吸収層は離型剤及び微粒子のうち少なくとも一方の成分を含有してもよく、架橋剤または硬化剤を含有していてもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材と、基材の少なくとも片面に形成されたインク吸収層と、このインク吸収層の上に形成された多孔質層とで構成され、インク吸収層と多孔質層とが剥離可能であることを特徴とする記録用シート。

【請求項 2】 多孔質層とインク吸収層との層間接着強度が $1 \sim 500 \text{ g} / 15 \text{ mm}$ である請求項 1 記載の記録用シート。

【請求項 3】 多孔質層とインク吸収層との層間接着強度が $1 \sim 200 \text{ g} / 15 \text{ mm}$ である請求項 1 記載の記録用シート。

【請求項 4】 多孔質層とインク吸収層との層間接着強度が $7 \sim 200 \text{ g} / 15 \text{ mm}$ である請求項 1 記載の記録用シート。

【請求項 5】 画像形成後の記録用シートにおいて、非画像部における多孔質層とインク吸収層との層間接着強度を F_n とし、画像部における多孔質層とインク吸収層との層間接着強度を F_p としたとき、下記式 (1) を満足する請求項 1 記載の記録用シート。

$$|F_p - F_n| < 150 \text{ g} / 15 \text{ mm} \quad (1)$$

【請求項 6】 インク吸収層が、水溶性高分子または吸水性高分子で構成され、多孔質層が親水性重合体で構成されている請求項 1 記載の記録用シート。

【請求項 7】 インク吸収層が、酢酸ビニル系重合体で構成され、多孔質層が酢酸セルロースで構成されている請求項 1 記載の記録用シート。

【請求項 8】 インク吸収層が、架橋または硬化可能な水溶性高分子または吸水性高分子で構成されているとともに、多孔質層に対して離型性を有している請求項 1 記載の記録用シート。

【請求項 9】 インク吸収層が、離型剤を含有する請求項 1 記載の記録用シート。

【請求項 10】 インク吸収層が、架橋剤または硬化剤を含有する請求項 1 記載の記録用シート。

【請求項 11】 インク吸収層が、微粒子を含有する請求項 1 記載の記録用シート。

【請求項 12】 多孔質層の平均孔径が $0.005 \sim 10 \mu\text{m}$ である請求項 1 記載の記録用シート。

【請求項 13】 インク吸収層の厚さが $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、多孔質層の厚さが $1 \sim 100 \mu\text{m}$ である請求項 1 記載の記録用シート。

【請求項 14】 波長 400 nm の光線透過率が 45% 以上である請求項 1 記載の記録用シート。

【請求項 15】 基材シートの少なくとも片面に、インク吸収層を形成し、さらにこのインク吸収層に対して剥離可能な多孔質層を形成する記録用シートの製造方法。

【請求項 16】 重合体と、離型剤及び微粒子のうち少なくとも一方の成分とを含有する塗布液を塗布してインク吸収層を形成し、このインク吸収層の上に重合体を含む塗布液を塗布し、成膜工程で多孔質層の孔を形成する

請求項 15 記載の記録用シートの製造方法。

【請求項 17】 重合体、この重合体に対する良溶媒、及びこの重合体に対する貧溶媒でかつ前記良溶媒よりも高沸点である溶媒で構成されている塗布液をインク吸収層の上に塗布し、乾燥することにより多孔質層を形成する請求項 16 記載の記録用シートの製造方法。

【請求項 18】 重合体、この重合体に対する良溶媒、及びこの重合体に対する貧溶媒でかつ前記良溶媒よりも高沸点である溶媒で構成されている塗布液を基材の上に塗布し、乾燥することにより調製した多孔質層を、インク吸収層の上に積層する請求項 15 記載の記録用シートの製造方法。

【請求項 19】 請求項 1 記載の記録用シートの多孔質層上に画像を記録した後、多孔質層をインク吸収層から剥離する記録画像の形成方法。

【請求項 20】 請求項 1 記載の記録用シートの多孔質層上に画像を記録した後、カバーシートを多孔質層上に積層して一体化し、さらにそのカバーシートおよび多孔質層をインク吸収層から剥離する記録画像の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は記録用シート及びその製造方法に関する。さらに詳しくはインクジェット記録方式におけるインクの吸収性、耐ブロッキング性、記録画像の耐水性、耐候性、色再現性に優れ、かつ透明性、表面光沢、記録画像の鮮明性に優れた記録用シート及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録方式は、フルカラー化が容易であり、低騒音で印字品質が良好で、かつ経済性にも優れるので、近年急速に普及しつつあり、オフィスや一般家庭用のプリンターやサインディスプレイ用の広幅プリンターに使用されている。インクジェット記録においては、インク噴射ノズルの詰まりを防ぐために、乾燥性の低いインクが要求され、さらに安全性、記録適性の点から、主に水性インクが一般的に使用されている。インクは噴射ヘッドから記録用シートに向けて小滴で噴射され、記録用シートは速やかにインクを吸収して画像を記録することが要求される。

【0003】 例えば、インク吸収性の低い記録用シートでは、記録終了後も長時間インクが乾燥定着せずにシート表面に残っているため、記録装置の送りロールに触れたり、作業者が触れたり、重ね合わせたりすると、乾燥定着していないインクで記録部分が汚れる。また、高密度画像部では、多量に供給されたインクが吸収されず、各色のインクが混合して、記録した画像や文字の質が低下したり、記録用シート表面で流れ出す。

【0004】 これらの問題を解決するために、従来からいくつかの提案がなされてきた。例えば、特開昭 59-174381 号公報、特開昭 60-224578 号公報

には、支持体上に澱粉、水溶性セルロース誘導体、ポリビニルアルコール等の親水性重合体をインク受容層として使用することが提案されているが、この記録用シートでは、インク吸収性を満足しても、シート自体の耐水性が悪く、インク受容層や記録部が水に溶け出したり、表面がべとついてシートを重ね合わせた時にブロッキングが生じる。

【0005】また、特公平3-72460号公報には、インク透過性表面層とインク吸収下地層との組み合わせからなり、インクは下地層で吸収し表面層で耐ブロッキングを改善する方法が提案されている。しかし、インクが表面層を通過して下地層に吸収されるために、インクが記録用シートに深く浸透し、記録部分の色濃度を高めることが困難であるうえに、下地層の耐水性も低い。

【0006】また、インク吸収層として多孔質層を設け、毛細管現象によりインクを吸収させることも提案されている。例えば、特開昭58-11028号公報、特開平5-51470号公報には、シリカなどの微粒子を凝集し、粒子同士の空隙で構成されている空孔を有する多孔質層を支持体上に設けた記録用シートが提案されている。これらの記録用シートは、インク吸収性は向上するが、粒子の光散乱により透明性や表面光沢が低く、透明性が要求されるOHP（オーバーヘッドプロジェクター）シートや高表面光沢が要求される写真等の高画質画像には不適である。特開平10-278417号公報には、支持体上に設けたインク吸収層の上に、さらに多孔質層を設けた記録用シートが提案されているが、この記録用シートも高画質画像用途においては充分ではない場合がある。

【0007】さらに、特開昭61-86251号公報には、インク吸収層に多孔性プラスチック薄膜層を積層する記録用シートが提案されているが、多孔性プラスチック薄膜がポリエチレンやポリプロピレン等の疎水性プラスチックで形成されているために、水系インクが主に使用されるインクジェット記録ではインク透過性が充分ではなく、また、多孔性プラスチック薄膜が熱圧着法で積層されるために、孔がつぶれたり、変形する。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、インクの吸収性、耐ブロッキング性に優れるとともに、透明性、表面光沢、記録画像の鮮明性を大きく向上できる記録用シートおよびその製造方法を提供することにある。

【0009】また、本発明の他の目的は、記録画像の耐水性、耐候性、色再現性が優れる記録用シートおよびその製造方法を提供することにある。

【0010】さらに、本発明の他の目的は、鮮明性および色再現性を大きく向上できる記録画像の形成方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意検討の結果、基材上にインク吸収層と、このインク吸収層に対して剥離可能な多孔質層とを設けると、記録用シートの透明性、表面光沢、記録画像の鮮明性等を大幅に改善できることを見出し、本発明を完成した。

【0012】すなわち、本発明の記録用シートは、基材と、基材の少なくとも片面にインク吸収層と、このインク吸収層の上に形成された多孔質層とで構成され、インク吸収層と多孔質層とが剥離可能である。前記多孔質層とインク吸収層との層間接着強度は、1~500g/15mmであってもよい。前記インク吸収層は、水溶性高分子または吸水性高分子で構成してもよく、前記多孔質層は、親水性重合体で構成してもよい。前記インク吸収層は、架橋または硬化可能な水溶性高分子または吸水性高分子で構成するとともに、多孔質層に対して離型性を有してもよく、また、離型剤、架橋剤または硬化剤、微粒子を含有してもよい。多孔質層の平均孔径は0.005~10μm程度であってもよい。前記インク吸収層の厚さは5~50μm程度であってもよく、多孔質層の厚さは1~100μm程度であってもよく、記録用シートは波長400nmの光線透過率が45%以上であってもよい。

【0013】本発明には、基材シートの少なくとも片面に、インク吸収層を形成し、さらにこのインク吸収層に対して剥離可能な多孔質層を形成する記録用シートの製造方法も含まれる。インク吸収層は、重合体と、離型剤及び微粒子のうち少なくとも一方の成分とを含有する塗布液を用いて形成でき、多孔質層は、このインク吸収層の上に重合体を含む塗布液を塗布し、成膜工程で多孔質層の孔を形成することにより形成できる。多孔質層は、例えば、重合体、この重合体に対する良溶媒、及びこの重合体に対する貧溶媒でかつ前記良溶媒よりも高沸点である溶媒で構成されている塗布液をインク吸収層や他の基材の上に塗布し、乾燥してもよい。

【0014】また、本発明には、前記記録用シートの多孔質層上に画像を記録した後、多孔質層をインク吸収層から剥離する記録画像の形成方法や、前記記録用シートの多孔質層上に画像を記録した後、カバーシートを多孔質層上に積層して一体化し、さらにそのカバーシートおよび多孔質層をインク吸収層から剥離する記録画像の形成方法も含まれる。

【0015】

【発明の実施の形態】〔多孔質層〕多孔質層の表面および内部での平均孔径は0.005~10μm程度、好ましくは0.01~8μm程度、さらに好ましくは0.01~5μm（例えば、0.01~3μm）程度の範囲から選択できる。平均孔径が0.005μm未満では、インクの吸収性が不十分な虞があり、平均孔径が10μmを超えると耐水性や印字品質が低下しやすい。

【0016】インク吸収性は多孔質層の空孔率にも影響される。多孔質層の空孔率は40～80%程度、好ましくは42～75%程度の範囲から選択できる。空孔率が40%未満では、吸収面の表面積が少ないため、膜のインクに対する吸収能が低く、80%を超えると、多孔質層自体の強度が低下する虞がある。

【0017】多孔質層を構成する重合体としては、インクに対して高い濡れ性を有する多孔質層を形成できる限り、特に制限されず、種々の樹脂（熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂）が使用でき、通常、熱可塑性樹脂が使用される。熱可塑性樹脂としては、以下の樹脂または重合体等が例示できる。

【0018】セルロース系樹脂（セルロース誘導体）：セルロースエステル〔例えば、セルロースアセテート（酢酸セルロース）、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート等の有機酸エステル；硝酸セルロース、硫酸セルロース、リン酸セルロース等の無機酸エステル；硝酸酢酸セルロースなどの混酸エステル等〕

セルロースエーテル〔例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、イソプロピルセルロース、ブチルセルロース、ベンジルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、シアノエチルセルロース等〕

【0019】ビニル系重合体：

オレフィン系重合体〔例えばオレフィン類の単独または共重合体（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリイソブテン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリアレン、エチレン-プロピレン共重合体等）、オレフィン類と共重合性単量体との共重合体（エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体、変性ポリオレフィン等）〕

ハロゲン含有ビニル重合体〔例えば、ハロゲン含有ビニル単量体の単独または共重合体（ポリビニルクロライドなど）、ハロゲン含有ビニル単量体と共重合性単量体との共重合体（塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデン-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデン-（メタ）アクリル酸共重合体、塩化ビニリデン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体等）〕

ビニルエステル系重合体またはその誘導体〔例えば、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリビニルアセタール系重合体（ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール等）〕

複素環式ビニル系重合体〔ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジン等〕芳香族ビニル系重合体〔例えば、スチレン系重合体（ポリスチレンなど）、芳香族ビニル単量体と共重合性単量体との共重合体（スチレン-（メタ）アクリル酸C₁₋₁₀アルキルエステル共重合体、スチ

レン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-マレイミド共重合体等）〕

アリールアルコール系重合体（例えば、アリールアルコール-C₁₋₆アルキルビニルエーテル共重合体）

ポリビニルケトン類〔例えば、ポリビニルメチルケトン、ポリビニルメチルイソブチルケトン、ポリメチルイソプロペニルケトン等〕

ビニルエーテル系重合体〔例えば、ポリメチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体等〕

10

（メタ）アクリル系重合体〔例えば、（メタ）アクリル系単量体（（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリル酸エステル単量体等）の単独または共重合体、（メタ）アクリル系単量体と共重合性単量体（ビニルエステル系単量体、複素環式ビニル系単量体、芳香族ビニル単量体、重合性不飽和ジカルボン酸又はその誘導体などのビニル系単量体）との共重合体〕

【0020】ポリスルホン系重合体：

ポリスルホン（例えば、ポリヘキサメチレンスルホンなど）、スルホン化ポリスルホン、ポリエーテルスルホン等、その分子中に結合基-SO₂-を有する重合体

20

【0021】ポリエステル系重合体：

ポリアルキレンテレフタレート（例えば、1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、エチレンテレフタレート、ブチレンテレフタレートを含有するホモまたはコポリエステル等）、ポリアルキレンナフタレート（例えば、エチレンナフタレート、ブチレンナフタレートを含有するホモまたはコポリエステル）等

【0022】ポリアミド系重合体：

30

脂肪族ポリアミド（例えば、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12等）

【0023】ポリカーボネート系重合体：

2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（ビスフェノールA）などのジヒドロキシ化合物とホスゲンまたはジメチルカーボネートなどの炭酸ジエステルとの反応により得られる重合体

【0024】ポリウレタン系重合体：

40

トリレンジイソシアネートなどのポリエチレングリコールなどのポリイソシアネートとポリオールとの反応により得られる重合体

【0025】エポキシドから誘導される重合体：

ポリアルキレングリコール（例えば、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコール）やエポキシ樹脂

（例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂やノボラック型エポキシ樹脂等のエーテル系エポキシ樹脂、アミン系エポキシ樹脂）

これらの重合体は単独または2種以上組み合わせて使用できる。

50

【0026】多孔質層を構成する重合体は、層表面及び

孔の表面において、インクに対する濡れ性が高いものであれば、特に制限されず、対象となるインクの種類によって適宜選択すればよい。しかし、一般的に使用されるインクは水性インクが多く、その場合は、上記重合体のうち、特に親水性重合体が好ましい。なお、親水性重合体とは、水に対する接触角が 80° 未満(好ましくは $0^\circ \sim 60^\circ$ 、特に $0^\circ \sim 40^\circ$ 程度)の重合体を意味する。接触角とは、室温で重合体の表面上に水滴を置いた時、水滴の広がりが停止した時点で水滴の表面と重合体の表面との交点において、水滴に対する接線と重合体の表面との間の角のうち、水滴側の角度を指す。

【0027】このような親水性重合体としては、セルロース誘導体(例えば、酢酸セルロース、セルロースプロピオネート、硝酸セルロース等のセルロースエステル類、エチルセルロースなどのセルロースエーテル類)、ポリアミド、(メタ)アクリル系重合体[例えば、ポリメタクリル酸メチルなどのポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ポリ-N-メチルアクリルアミド等]、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリエチレンイミン、ポリスルホン系重合体(例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン等)、ビニルエーテル系重合体(例えば、ポリメチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体等)、酢酸ビニル系重合体またはその誘導体(例えば、ポリ酢酸ビニル及びその部分ケン化物、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びその部分ケン化物等)、スチレン-無水マレイン酸共重合体等が挙げられる。これらのうち酢酸セルロース(セルロースジアセテート、セルローストリアセテート等)が特に好ましい。

【0028】また、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリスチレン等は上記定義においては疎水性である重合体であっても、界面活性剤、湿潤剤等の添加や塗布、プラズマ処理等の方法により表面に親水性を付与させることにより、本発明における親水性重合体に含まれる。

【0029】多孔質層の厚さは、特に制限されず、用途に応じて選択できるが、例えば $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度、好ましくは $3 \sim 50 \mu\text{m}$ (例えば、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$)程度の範囲から選択できる。多孔質層の厚さが $1 \mu\text{m}$ 未満では、耐水性が不充分であり、 $100 \mu\text{m}$ を超えると、透明性が低下したり、インクの吸収性が低下する虞がある。

【0030】[インク吸収層] インク吸収層は、インクまたはインクの溶媒成分を吸収可能な物質で構成でき、特に制限されず、前記多孔質層と同様の樹脂が使用できる。インクジェット記録方式においては、水性インクが多用されているため、インク吸収層は、通常、水溶性高分子または水に不溶であっても吸水性を有する高分子化合物(以下、「親水性高分子」と総称する)で構成でき

る。

【0031】親水性高分子としては、例えば、以下の樹脂または重合体等が例示できる。

【0032】ビニルエステル系重合体：

酢酸ビニル系重合体(例えば、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル-アクリル酸メチル共重合体等)、ビニルアルコール系重合体(例えば、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体等)、ポリビニルアセタール系重合体(例えば、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール等)

【0033】親水性天然高分子またはその誘導体：

デンプン、コーンスターチ、アルギン酸ナトリウム、アラビヤゴム、ゼラチン、カゼイン、デキストリン等

【0034】セルロース誘導体：

メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、シアノエチルセルロース等のセルロースエーテル類、酢酸セルロース、セルロースプロピオネート、硫酸セルロース等のセルロースエステル類

【0035】ポリアルキレンオキシド：

ポリエチレンオキシド、エチレンオキシド-プロピレンオキシドブロック共重合体等

【0036】カルボキシル基またはスルホン酸基を有する重合体またはその塩：

アクリル系重合体[例えば、ポリ(メタ)アクリル酸またはその塩(アンモニウム、ナトリウム等のアルカリ金属塩)、(メタ)アクリル酸メチル- (メタ)アクリル酸共重合体、(メタ)アクリル酸-ビニルアルコール共重合体等]

30 ビニルエーテル系重合体(例えば、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテル等のポリビニルアルキルエーテル、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体等)

スチレン系重合体(例えば、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン- (メタ)アクリル酸共重合体、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム等)

【0037】ポリスルホン系重合体：

ポリスルホン(例えば、ポリヘキサメチレンスルホンなど)、スルホン化ポリスルホン(例えば、ポリビニルスルホン酸ナトリウム)、ポリエーテルスルホン等、その分子中に結合基-SO₂-を有する重合体

【0038】窒素含有重合体(またはカチオン性ポリマー)またはその塩：

4級アンモニウム塩(例えば、ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド等)、ポリジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート塩酸塩、ポリビニルピリジン、ポリビニルイミダゾール、ポリエチレンイミン、ポリアミドポリアミン、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン等

これらの親水性高分子は単独でまたは2種以上組合せて使用できる。

【0039】これらの親水性高分子のうち、セルロース誘導体（特にヒドロキシエチルセルロースなどのセルロースエステル類）、ビニルエステル系重合体（特に酢酸ビニル-アクリル酸メチルなどの酢酸ビニル系重合体、ポリビニルアルコールなどのビニルアルコール系重合体等）、窒素含有重合体（特にポリビニルピロリドンなど）等が好ましく、ビニルエステル系重合体、特に酢酸ビニル系重合体が特に好ましい。

【0040】酢酸ビニル系重合体は酢酸ビニルおよびこれと共重合可能なモノマーとの共重合体で構成でき、その部分または完全ケン化物も含まれる。酢酸ビニルと共重合可能なモノマーとしては、オレフィン類（例えば、エチレン、プロピレン、ブタジエン等）、（メタ）アクリル酸またはその塩〔例えば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸ナトリウム等〕、アルキル（メタ）アクリレート〔例えば、メチル（メタ）アクリレートなど〕、ヒドロキシル基含有（メタ）アクリレート〔例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートなど〕、アミノ基含有（メタ）アクリレート〔例えば、N, N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレートなど〕、エポキシ基含有（メタ）アクリレート〔例えば、グリシジル（メタ）アクリレートなど〕、アミド基含有モノマー〔例えば、（メタ）アクリルアミドなど〕、エポキシ基含有モノマー〔例えば、アリルグリシジルエーテルなど〕、スルホン酸基またはその塩を含有するモノマー〔例えば、スチレンスルホン酸及びそのナトリウム塩など〕、カルボキシル基またはその塩を含有するモノマー〔例えば、クロトン酸及びそのナトリウム塩、アルキルマレイン酸モノエステル等〕、酸無水物を含有するモノマー〔例えば、無水マレイン酸など〕、ビニル基を含有するモノマー〔例えば、ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート、スチレン、ビニルメチルエーテル、ビニルトリスアルコキシシラン、（メタ）アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン等〕等が挙げられる。

【0041】インク吸収層は、耐水性を付与するために、架橋または硬化可能な親水性高分子で構成してもよい。架橋または硬化可能な親水性高分子は、親水性高分子自体が自己架橋可能な高分子（例えば、メチロール基、アルコキシシリル基含有親水性高分子、後述するアセトアセチル基変性親水性高分子等）であっててもよいし、架橋剤または硬化剤を添加することにより親水性高分子に架橋性を付与した架橋系で構成してもよい。

【0042】架橋系を構成する高分子としては、（1）ポリオキシアルキレン単位またはヒドロキシル基、（2）アセトアセチル基、（3）カルボキシル基、（4）酸無水物基および（5）アミノ基から選択された少なくとも1つの官能基を有する親水性高分子が好まし

く使用される。

【0043】（1）ポリオキシアルキレン単位またはヒドロキシル基を有する親水性高分子には、ビニルエステル系重合体（エーテル基などの親水性基を有するポリオキシアルキレン-酢酸ビニル共重合体など）またはそのケン化物（ポリビニルアルコール）などが使用できる。

【0044】（2）アセトアセチル基変性親水性高分子には、ヒドロキシル基を有する親水性高分子とアセト酢酸エステルとの反応により生成するアセトアセチル基含有親水性高分子、例えば、アセトアセチル基変性酢酸ビニル系共重合体（アセトアセチル基含有ポリビニルアルコール、アセトアセチル基含有セルロース誘導体等）が含まれる。

【0045】（3）カルボキシル基変性親水性高分子には、（3a）カルボキシル基変性ビニルエステル系重合体、例えば、ビニルエステル（酢酸ビニルなど）とカルボキシル基含有不飽和単量体（（メタ）アクリル酸などのモノカルボン酸、マレイン酸などのジカルボン酸又はこれらの酸無水物もしくはモノアルキルエステルなど）との共重合体またはそのケン化物（カルボキシル基変性ポリビニルアルコール）、例えば、酢酸ビニル-（メタ）アクリル酸共重合体またはそのケン化物など、（3b）カルボキシル基含有多糖類、例えば、カルボキシC1-4アルキルセルロース、カルボキシメチルデキストラン等が含まれる。

【0046】（4）酸無水物基含有親水性高分子には、アルキルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、（メタ）アクリル酸エステル-無水マレイン酸共重合体等が含まれる。

【0047】（5）アミノ基含有親水性高分子には、ポリアミド-ポリアミン、ポリビニルアミン、ポリ（N-ビニルホルムアミド）の部分加水分解物、アミノ基含有多糖類等が挙げられる。

【0048】架橋剤または硬化剤は、前記親水性高分子を架橋可能である限り、特に制限されず、親水性高分子の種類に応じて選択できる。例えば、架橋剤または硬化剤としては、有機系架橋剤〔カルボキシル基または酸無水物基を有する化合物（多価カルボン酸またはその酸無水物など）、アルデヒド基を有する化合物（グリオキサール、マロンジアルデヒド、グルタルアルデヒド、テレフタルアルデヒド、ジアルデヒドデンプン、アクロレイン共重合アクリル樹脂等の複数のアルデヒド基を有する化合物など）、エポキシ基を有する化合物（アルキレングリコールジグリシジルエーテル、ポリオキシアルキレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、1, 2-3, 4-ジエポキシブタン等の複数のエポキシ基を有する化合物など）、窒素含有化合物（尿素樹脂、グアナミン樹脂、メラミン樹脂等のアミノ

樹脂；エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ポリオキシアルキレン型ジアミンまたはポリアミン（すなわち、ポリエーテル型ジアミン又はポリアミン）等の脂肪族、脂環族、芳香族ジアミンまたはポリアミン等）、メチロール基またはアルコキシメチル基を有する化合物（例えば、N-メチロール（メタ）アクリルアミド基を有する重合体など）、イソシアネート基を有する化合物（ポリイソシアネート、ブロック型ポリイソシアネート等）、金属化合物などの無機系架橋剤〔ホウ酸またはホウ酸塩（硼砂など）、ジルコニウム化合物（例えば、ハロゲン化物、硫酸などの無機酸や酢酸などの有機酸との塩）、チタニウム化合物（例えば、テトラエトキシチタネートなどのアルコキシドなど）、アルミニウム化合物（例えば、トリメトキシアルミネートなどのアルコキシドなど）、リン化合物（例えば、亜リン酸エステル、ビスフェノールA変性ポリリン酸など）、シランカップリング剤（アルコキシ基、グリシジル基等の反応性官能基を有するシリコン化合物）等〕等が使用できる。これらの架橋剤または硬化剤は、単独でまたは2種以上を組合せて使用できる。これらの架橋剤または硬化剤のうち、多価カルボン酸またはその酸無水物、金属化合物等が好ましい。

【0049】インク吸収層がヒドロキシル基含有親水性高分子を含有する場合、多価カルボン酸またはその塩、あるいは多価カルボン酸の無水物と組合せると、インク吸収性、アンチブロッキング性、画像の鮮明性（印字品質）および耐水性を改善できる。

【0050】多価カルボン酸としては、例えば、脂肪族ポリカルボン酸（シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸等のC₂₋₁₀脂肪族飽和ポリカルボン酸など、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸等のC₄₋₆脂肪族不飽和ポリカルボン酸など）、脂環族ポリカルボン酸

（1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸等のC₈₋₁₀脂環族ポリカルボン酸など）、芳香族ポリカルボン酸（フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等のC₈₋₁₂芳香族ポリカルボン酸またはその酸無水物など）、オキシポリカルボン酸（リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等のC₃₋₆オキシ多価カルボン酸など）、複素環式多価カルボン酸（ピリジンカルボン酸、ピリジントリカルボン酸、ピリジンテトラカルボン酸等）が例示できる。

【0051】さらに好ましい多価カルボン酸は、水溶性または水分散性である場合が多く、温度30℃において水100gに対して5g以上（好ましくは10g以上、さらに好ましくは30g以上）溶解する水溶性多価カルボン酸である。このような多価カルボン酸には、C₂₋₆脂肪族多価カルボン酸（特にC₃₋₅脂肪族多価カルボン酸、例えば、マレイン酸または無水マレイン酸）等が含

まれる。

【0052】多価カルボン酸は塩としても使用でき、多価カルボン酸のカルボキシル基の一部または全部が塩基との塩を形成してもよい。多価カルボン酸には、無機塩基（アンモニア、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属など）との塩、有機塩基（第3級アミンなど）との塩が含まれる。

【0053】インク吸収層には、硬化反応を促進するために、硬化触媒または硬化促進剤を添加してもよい。硬化触媒または硬化促進剤としては、親水性高分子の種類や架橋機構に応じて、例えば、酸、アルカリ、有機スズ化合物、有機アルミニウム化合物、有機チタニウム化合物、有機ジルコニウム化合物、酸性化合物、酸性リン酸エステル、前記酸性リン酸エステルとアミンとの混合物または反応物が挙げられる。これらの硬化触媒または硬化促進剤は単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0054】架橋剤または硬化剤の使用量は、例えば、固形分換算で、インク吸収層を構成する重合体100重量部に対して0.1~30重量部、好ましくは1~20重量部程度（例えば、0.1~18重量部、好ましくは0.5~15重量部、さらに好ましくは1~10重量部）である。

【0055】インク吸収層と多孔質層との剥離を容易にするために、インク吸収層が多孔質層に対して離型性を有していてもよい。また、インク吸収層の離型性を向上させるために、インク吸収層に離型剤を添加してもよい。

【0056】離型剤としては、シリコン系化合物（例えば、シリコンオイル、シリコン樹脂、ポリオキシアルキレン単位を有するポリオルガノシロキサン等）、高級脂肪酸またはその塩、高級脂肪酸エステル、ワックス類（例えば、カルナウバワックスなどの植物ロウ、羊毛ワックスなどの動物ロウ、パラフィンワックスなどのパラフィン類、ポリエチレンワックス等）、フッ素含有化合物（例えば、フッ素オイル、ポリテトラフルオロエチレン等）等が挙げられる。これらの離型剤はエマルジョン形態で使用してもよい。これらの離型剤は単独でまたは2種以上組み合わせて使用できる。

【0057】離型剤の使用量は、例えば、固形分換算で、インク吸収層を構成する重合体100重量部に対して0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部（例えば、0.1~2）程度である。

【0058】また、インク吸収層の離型性を向上させるために、インク吸収層に微粒子を含有させてもよい。微粒子としては、例えば、無機微粒子（ホワイトカーボン、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、ゼオライト、アミノ珪酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成珪成土、炭酸マグネシウム、アルミナ、シリカ、タルク、カオリン、デラミカオリン、クレー、酸化

亜鉛、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、二酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、セリサイト、ベントナイト、スメクタイト等の鉱物質微粒子など）、有機微粒子（ポリスチレン樹脂、アクリル系樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等の架橋または非架橋有機微粒子、微小中空粒子などの有機質微粒子など）が挙げられる。これらの微粒子は単独でまたは2種以上組み合わせて使用できる。微粒子の平均粒径は1〜30 μm 、好ましくは2〜25 μm （例えば、2〜20 μm ）程度であり、通常、5〜25 μm （例えば、10〜25 μm ）程度である。

【0059】微粒子の使用量は、例えば、固形分換算で、インク吸収層を構成する重合体100重量部に対して0.05〜10重量部、好ましくは0.1〜5重量部、さらに好ましくは0.15〜3重量部程度である。

【0060】本発明では、多孔質層とインク吸収層とは剥離可能であり、多孔質層とインク吸収層との層間接着強度は用途に応じて適宜選択されるが、1〜500g/15mm（例えば、2〜500g/15mm）程度、好ましくは1〜200g/15mm（例えば、7〜200g/15mm）程度、さらに好ましくは2〜150g/15mm（例えば、2〜140g/15mm）程度であり、通常、3〜100g/15mm（例えば、10〜60g/15mm）の範囲から選択できる。

【0061】また、本発明では、画像形成後の記録用シートにおいて、非画像部における多孔質層とインク吸収層との層間接着強度を F_n とし、画像部における多孔質層とインク吸収層との層間接着強度を F_p としたとき、下記式（1）を満足してもよく、好ましくは下記式

（2）、さらに好ましくは下記式（3）を満足してもよい。なお、画像部の形成条件は後述する実施例のインク吸収性試験における条件と同様である。

【0062】

$$|F_p - F_n| < 150 \text{ g} / 15 \text{ mm} \quad (1)$$

$$|F_p - F_n| < 120 \text{ g} / 15 \text{ mm} \quad (2)$$

$$|F_p - F_n| < 90 \text{ g} / 15 \text{ mm} \quad (3)$$

【0063】インク吸収層の厚さは、用途に応じて選択でき、例えば、5〜50 μm 程度、好ましくは10〜30 μm 程度の範囲から選択できる。インク吸収層の厚さが5 μm 未満では、インクが充分に吸収されない虞があり、50 μm を超えると、透明性が低下したり、記録用シートがカールする虞がある。

【0064】さらに、多孔質層および／またはインク吸収層は慣用の添加剤、例えば、消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、滑剤、安定剤（抗酸化剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、耐光安定剤等）、染料、顔料、帯電防止剤、アンチブロッキング剤、充填剤、ゲル化剤等を含んでいてもよい。また、多孔質層は架橋剤または硬化剤を含んでい

てもよい。

【0065】【基材】基材の材質は特に制限はなく、例えば、紙、塗工紙、不織布、またはプラスチックフィルムもしくはシート等が挙げられるが、透明性、強度、実用上の点からプラスチックフィルムもしくはシートが好ましく使用できる。

【0066】プラスチックフィルムもしくはシートを構成するポリマーとしては、オレフィン系重合体（例えば、ポリプロピレン等）、ハロゲン系重合体（例えば、ポリ塩化ビニルなど）、スチレン系樹脂（例えば、ポリスチレン、ゴム強化ポリスチレン、ABS樹脂等）、セルロース系樹脂（セルロース誘導体）（例えば、セルロースアセテートなど）、ポリエステル系樹脂（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート等）、ポリカーボネート樹脂（例えば、ビスフェノールA型ポリカーボネートなど）、ポリアミド系樹脂（例えば、ナイロン6などの脂肪族ポリアミドなど）等が例示できる。さらに、透明性に問題がなければ、これらの共重合体、ブレンド物、架橋物も使用することができる。これらのうち、機械的強度、作業性等の点から、ポリエステル系樹脂、特にポリエチレンテレフタレートなどのポリアルキレンアレート系樹脂が好ましく使用できる。これらの樹脂は単独でまたは2種以上組み合わせて単層フィルムまたは積層フィルムとして使用できる。

【0067】プラスチックフィルムもしくはシートには必要に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、滑材、顔料、紫外線吸収剤等を添加してもよい。また、インク吸収層との接着性を向上させるため、コロナ放電処理やアンダーコート処理等も行うこともできる。

【0068】基材の厚みは、通常、インクジェットプリンターに挿入して画像を形成することを考慮すると、例えば、20〜200 μm 程度、好ましくは50〜170 μm 程度、さらに好ましくは80〜150 μm 程度である。

【製造方法】本発明の記録用シートは、基材シートの少なくとも片面に、インク吸収層を形成し、さらにそのインク吸収層の上にインク吸収層に対して剥離可能な多孔質層を形成することにより製造することができる。

【0069】インク吸収層は、常法により製造することができる。すなわち、前記インク吸収層の構成成分を含む塗布液を、基材上に塗布し、乾燥する方法により、形成することができる。塗布方法は、特に限定されず、ロールコーティング、エアナイフコーティング、ブレードコーティング、ロッドコーティング、バーコーティング、コンマコーティング法等の公知の方法を適用することができる。塗布液の溶媒は、親水性高分子の種類などに応じて選択でき、特に限定されない。

【0070】多孔質層は、良溶媒と貧溶媒とを用いて高

分子をマイクロ相分離させる相分離法、高分子を発泡させて孔を形成する発泡法、高分子フィルムを延伸処理する延伸法、放射線を高分子フィルムに照射して孔を形成する放射線照射法、溶媒に可溶な高分子または無機塩類と前記溶媒に不溶な高分子とからなるフィルムから、前記溶媒により可溶な成分を抽出除去して孔を形成する抽出法、高分子粒子を部分融着したりバインダーなどで固めて粒子間の間隙を孔として利用する焼結法等により製造することができる。

【0071】これらの方法のうち、良溶媒と貧溶媒とを用いて高分子をマイクロ相分離させる相分離法が好ましく使用され、マイクロ層分離法には、例えば、乾式相転換法（主として重合体、この重合体に対する良溶媒、及びこの重合体に対する貧溶媒でかつ前記良溶媒よりも高沸点である溶媒で構成されている塗布液を塗布後、乾燥することにより多孔質層を得る方法）や、湿式相転換法（少なくとも前記重合体に対する良溶媒を含む塗布液を流延または塗布し、前記重合体に対する貧溶媒に浸漬して、相分離を生じさせて多孔質層を形成得る方法）等が含まれるが、乾式相転換法が量産性に優れているので、特に好ましく使用される。

【0072】乾式相転換法による多孔質層の製造方法は、より詳細には、次の通りである。重合体、この重合体に対する良溶媒、及びこの重合体に対する貧溶媒でかつ前記良溶媒よりも高沸点である溶媒で構成されている塗布液を基材上に塗布し、乾燥を行うと沸点の低い良溶媒が先に蒸発する。その際に、この良溶媒の蒸発の進行に伴い、重合体の溶解性は低下し、重合体はミセルを形成し貧溶媒相と相分離する。さらに、貧溶媒の蒸発が進むと、ミセル同士が接触して網目構造が形成され、貧溶媒の蒸発の完了により、多孔質層が形成される。

【0073】良溶媒は、高分子の種類などに応じて選択でき、例えば、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン等のC₃₋₆ジアルキルケトン、シクロヘキサノンなど）、エステル類（ギ酸エチルなどのギ酸C₁₋₄アルキルエステル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸C₁₋₄アルキルエステル、プロピオン酸エチル、乳酸エチル等）、エーテル類（1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタン等の環状又は鎖状C₄₋₆エーテル）、セロソルブ類（メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のC₁₋₄アルキルセロソルブ）、セロソルブアセテート類（メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のC₁₋₄アルキルセロソルブアセテート）、芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレン等）、ハロゲン化炭化水素類（塩化メチレン、塩化エチレン等）、アミド類（ホルムアミド、アセトアミド、N-メチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等）、スルホキシド類（ジメチルスルホキシドなど）、ニトリル類（アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、ベンゾニトリル等）、有機酸類（ギ酸、酢酸、プロピオン酸等）、有機酸無水物（無水マレイン酸、無水酢酸等）、およびこれらの混合物等が例示できる。なお、良溶媒〔例えば、低級アルコール類（メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のC₁₋₄アルキルアルコール、ジアセトンアルコール等）、シクロアルカノール（シクロペンタノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、ジメチルシクロヘキサノール等のC₁₋₄アルキル基が置換していてもよいC₄₋₈シクロアルカノール）等〕は、樹脂の種類によっては、貧溶媒となる場合がある。良溶媒は、ニトロ化合物（ニトロメタン、ニトロエタン、ニトロプロパンなど）などを含んでいてもよい。

【0074】より具体的には、重合体として酢酸セルロースを用いる場合、好ましい良溶媒には、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、ジオキサン、ジメトキシエタン、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、またはこれらの混合物、特にアセトンが好ましい。

【0075】貧溶媒とは、使用する重合体に対する溶解性がないか、または溶解性の低い溶媒を意味し、種類は、上記良溶媒よりも沸点が高ければ、特に制限されない。貧溶媒としては、例えば、水、エステル類（ギ酸アミル、ギ酸イソアミル等のギ酸C₅₋₈アルキルエステル、酢酸アミル、酢酸ヘキシル、酢酸オクチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸3-エトキシブチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸3-メトキシブチル等のC₁₋₄アルコキシル基を有してもよいC₂₋₄脂肪族カルボン酸C₆₋₁₀アルキルエステル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル等の安息香酸C₁₋₄アルキルエステル類）、アルコール類（アミルアルコールなどのC₆₋₁₀アルコール類、複素環式アルコール等）、脂肪族多価アルコール類（エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等）、およびこれらの混合物などが例示できる。

【0076】より具体的には、重合体として酢酸セルロースを用いる場合、好ましい貧溶媒には、蟻酸アミル、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、安息香酸エチル、またはこれらの混合物、特にシクロヘキサノールが好ましい。

【0077】塗布液中の良溶媒と貧溶媒との割合は、重合体の均一溶液を形成できる限り特に制限されず、目的とする多孔質層の空孔比率などによって適宜選択すればよいが、通常、良溶媒100重量部に対して、貧溶媒0〜300重量部程度、好ましくは3〜250重量部程度、さらに好ましくは5〜250重量部程度の範囲から

選択できる。

【0078】塗布液中の重合体の含有量は、重合体の重合度などに応じて選択でき、例えば、1～30重量%、好ましくは1～25重量%、特に3～20重量%（例えば、3～15重量%）程度の範囲から選択できる。

【0079】塗布液中には、本発明の特性を損なわない範囲で慣用の添加剤、例えば、消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、熱安定剤、滑剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、アンチブロッキング剤等を添加してもよい。

【0080】前記重合体、良溶媒及び貧溶媒の混合方法は、常法により、重合体を良溶媒に添加して溶解し、貧溶媒を添加して攪拌混合するなどの方法で行うことができる。

【0081】多孔質層の塗布方法は、特に限定されず、ロールコーティング、エアナイフコーティング、ブレードコーティング、ロッドコーティング、バーコーティング、コンマコーティング法等の公知の方法を適用することができる。

【0082】多孔質層の乾燥方法は、特に限定されず、乾式相転換法を用いる場合には、まず、良溶媒が蒸発して重合体がミセル化し、続いて貧溶媒の蒸発によりその重合体のミセル同士が接触して網目構造を形成するように、温度、蒸気圧等を制御する必要がある。

【0083】本発明の記録用シートにおいて、インク吸収層および多孔質層は基材の片面のみに形成されていてもよく、両面に形成されていてもよい。多孔質層の形成は、インク吸収層の上に重合体を含む塗布液を塗布し、成膜工程で多孔質層の孔を形成してもよく、また、インク吸収層の上に、例えば、乾式相転換法などで別途調製した多孔質層を積層してもよい。

【0084】本発明の記録用シートは、透明基材を使用する場合、可視光に対して透明である方が好ましく、例えば、波長400nmでの光線透過率が、45%以上（すなわち45～100%）、好ましくは60～100%（例えば、70～100%）程度の範囲から選択できる。尚、用途によっては不透明基材を使用することもある。

【0085】このようにして得られた記録用シートは、インクが記録用シート表面に到着後、多孔質層に速やかに吸収され、その後インク吸収層によりインクの溶剤成分が確実に吸収保持されることにより、記録用シートの表面でインクが長時間べたついたまま残留せず、インクの流れ出しや混合が生じず、良好な画像を記録することができる。

【0086】本発明においては、記録用シートの多孔質層上に画像または文字を記録した後、多孔質層をインク吸収層から剥離して記録画像を形成できる。本発明の記録画像の形成方法では、多孔質層がインク吸収層から剥離可能であるため、多孔質層の剥離により、インク吸収層に形成された画像の鮮明性、色再現性及び透明性を改

善できる。

【0087】また、記録用シートの多孔質層上に画像または文字を記録した後、カバーシートを多孔質層上に積層して一体化し、さらにそのカバーシートおよび多孔質層をインク吸収層から剥離して記録画像を形成してもよい。カバーシートとしては、前記基材フィルム、特に透明性フィルムが使用できる。本発明の記録画像の形成方法では、多孔質層がインク吸収層から剥離可能であるため、円滑に多孔質層を転写または移行することができる。

特に、画像部分と非画像部分との層間接着強度の差が少ないシートでは、剥離作業性に優れる。また、多孔質層を相対的に耐水性の低いインク吸収層から剥離し、カバーシートとともに用いることで（例えば、多孔質層を有するカバーシートを多孔質層を内側にして貼着するなど）、耐水性に対する要求が厳しい屋外使用にも好適である。

【0088】本発明の記録用シートは、インクの小滴を吐出させて記録するインクジェット方式の記録用シートとして有用であるが、特に透明性や表面光沢を要求されるOHPシートや高画質画像用シートに有用である。

【0089】

【発明の効果】本発明では、インクの吸収性、耐ブロッキング性、色再現性、記録画像または文字の耐水性、耐候性が優れ、かつ透明性、表面光沢を有する記録用シートを製造できる。

【0090】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0091】なお、特に断わりのない限り、部または%は重量基準である。実施例および比較例で得られた記録用シートについて、光線透過率、インク吸収性、耐水性、画像の解像度、耐ブロッキング性、及び層間接着強度を以下のように評価した。

【0092】[光線透過率] 実施例1で得られた記録用シートについて、波長400nmの光線透過率測定を分光光度計U-3300（株）日立製作所製）で行った。

【0093】[インク吸収性] インクジェットプリンター（グラフィック社製、Master Jet-JC2008）を使用し、実施例および比較例で得られた記録用シートに、顔料タイプ水性インク（シアン、イエロー、マゼンタの各々の色）をベタで印字し、記録画像を形成した。印字した後、一定時間ごとに印字部上にPPC用コピー用紙を載せ、コピー用紙の上から荷重250g/cm²を10秒間かけた後、コピー用紙を剥がし、インクの裏移りの程度を目視で判断し、裏移りが認められなくなるまでの時間を測定した。

【0094】[耐水性-1] 実施例及び比較例で得られた記録用シートにインク吸収性試験と同じ印字を行い、

25℃にて十分に水を含んだ綿棒で印字部を3往復拭き、綿棒へのインクの付着具合を、下記の基準に従い目視で評価した。

【0095】

◎：綿棒への付着なし

○：綿棒へインクが少し付着し、印字部分が薄くなる

×：拭いた部分の被覆層が完全に剥離する

【0096】〔耐水性-2〕実施例で得られた記録用シートにインク吸収性試験と同じ印字を行い、常温の水に24時間浸せきした後、外観を下記の基準に従い目視で評価した。

【0097】

○：異常なし

△：画像部が若干溶出

×：画像部の大部分が溶出

【0098】〔画像の解像度〕インクジェットプリンター（グラフテック社製、Master Jet-JC2008）を使用し、実施例および比較例で得られた記録用シートに、イエローベースのマゼンタライン（幅100μm）を印字後、顕微鏡で50倍に拡大してドットの観察を行い、下記の基準に従い評価した。

【0099】

◎：ドットの周囲への滲みがほとんどない

○：ドットの周囲への滲みが少しあり、実測値が120μmを超える

×：ドットの周囲への滲みがあり、隣接するイエローとマゼンタのドットの境目が不明瞭である

【0100】〔耐ブロッキング性〕実施例及び比較例で得られた記録用シートを2枚以上重ねて、その上から40g/cm²の荷重をかけて、40℃、90%RH湿度下で1日保存し、下記の基準に従い評価した。

【0101】

◎：マッティング、ブロッキングともになし

○：マッティングはあるが、ブロッキングなし

×：ブロッキングしている

【0102】〔層間接着強度〕実施例及び比較例で得られた記録用シートの多孔質層表面にセロハンテープを貼り付け、15mm幅にサンプルを切り出し、引張試験機オリエンテック（株）テンシロンUCT-5Tを使用し、剥離強度200mm/minで測定した。

【0103】実施例1

厚さ100μmの易接着処理済みのポリエチレンテレフタレートフィルム（デュボンジャパン社製、メリネックス339）上に、変性ポリビニルアルコール（日本合成化学社製、OKS-7158G）の15%水溶液100部にマレイン酸を1.5部、シリコン系離型剤を0.02部添加した塗布液を塗布し、120℃で5分間乾燥して厚さ15μmのインク吸収層を形成し、さらに、この上に、酢酸セルロース（平均酢化度55、粘度平均重合度170）含有量10%のアセトン溶液100部にシ

クロヘキサノール100部を添加したドーブを塗布し、80℃、90%RHの雰囲気下で3分間乾燥して、平均孔径が0.9μmの孔が高密度に存在する厚さ8μmの多孔質層を形成した。得られた記録用シートの光線透過率は70%と良好な透明性を示した。また、記録用シートのその他の評価結果を表1に示す。

【0104】実施例2

厚さ100μmの易接着処理済みのポリエチレンテレフタレートフィルム（デュボンジャパン社製、メリネックス705）上に、ポリビニルアルコール又はその誘導体（クラレ社製、PVA217）の15%水溶液100部にマレイン酸を1.5部、シリコン系離型剤を0.02部添加した塗布液を塗布し、120℃で5分間乾燥して厚さ15μmのインク吸収層を形成し、さらに、この上に、酢酸セルロース（平均酢化度55、粘度平均重合度170）のアセトン10%溶液100部にシクロヘキサノール100部を添加したドーブを塗布し、80℃、90%RHの雰囲気下で3分間乾燥して、平均孔径が0.9μmの孔が高密度に存在する厚さ8μmの多孔質層を形成した。記録用シートの評価結果を表1に示す。

【0105】実施例3

厚さ100μmの易接着処理済みのポリエチレンテレフタレートフィルム（デュボンジャパン社製、メリネックス705）上に、変性ポリビニルアルコール（日本合成化学社製、OKS-7158G）の15%水溶液100部にマレイン酸を1.5部、ポリメタクリル酸メチル架橋微粒子（積水化学（株）製、MBX20、平均粒径20μm）を0.4部、シリコン系離型剤を0.02部添加した塗布液を塗布し、120℃で5分間乾燥して厚さ15μmのインク吸収層を形成し、さらに、この上に、酢酸セルロース（平均酢化度55、粘度平均重合度170）のアセトン10%溶液100部にシクロヘキサノール100部を添加したドーブを塗布し、80℃、90%RHの雰囲気下で3分間乾燥して、平均孔径が0.9μmの孔が高密度に存在する厚さ8μmの多孔質層を形成した。記録用シートの評価結果を表1に示す。

【0106】実施例4

厚さ100μmの易接着処理済みのポリエチレンテレフタレートフィルム（デュボンジャパン社製、メリネックス705）上に、変性ポリビニルアルコール（日本合成化学社製、OKS-7158G）の15%水溶液100部にマレイン酸を1.5部、ポリメタクリル酸メチル架橋微粒子（積水化学（株）製、MBX20、平均粒径20μm）を0.4部添加した塗布液を塗布し、120℃で5分間乾燥して厚さ15μmのインク吸収層を形成し、さらに、この上に、酢酸セルロース（平均酢化度55、粘度平均重合度170）含有量10%のアセトン溶液100部にシクロヘキサノール100部を添加したドーブを塗布し、80℃、90%RHの雰囲気下で3分間乾燥して、平均孔径が0.9μmの孔が高密度に存在す

る厚さ 8 μm の多孔質層を形成した。記録用シートの評価結果を表 1 に示す。

【0107】比較例 1

厚さ 100 μm の易接着処理済みのポリエチレンテレフタレートフィルム（デュボンジャパン社製、メリネックス 705）上にポリビニルアルコール又はその誘導体 *

*（クラレ社製、PVA217）の 15% 水溶液 100 部にマレイン酸を 1.5 部添加した塗布液を塗布し、120℃ で 5 分間乾燥して厚さ 15 μm のインク吸収層を設けた。得られた記録用シートの評価結果を表 1 に示す。

【0108】

【表 1】

表 1

	インク 吸収性	耐水性 -1	画像 解像度	耐ブ リンゲ性	層間強度
実施例 1	1 分	○	○	○	60g/15mm
実施例 2	30 秒以下	○	○	○	50g/15mm
実施例 3	1 分	○	○	○	20g/15mm
実施例 4	1 分	○	○	○	80g/15mm
比較例 1	2 分	×	○	×	—

【0109】実施例 5

実施例 1 で得られた記録用シートにインク吸収性試験と同じ印字を行った後、層間接着強度（Fp）を測定した。先に測定した層間接着強度（Fn）とともに、結果を表 2 に示す。なお、シアン、マゼンタ、イエロー部分ともに同じ傾向であったので、代表してシアン部のデータで示した（以下、同様）。

【0110】次に、印字後のシート表面に表面保護シート（桜井（株）製、LAGプロテクト G055AV50：粘着剤付き）を多孔質層の上にラミネートした。そして、多孔質層と一体になった表面保護シートを記録用シートから剥離した。剥離時には、画像部の剥離抵抗が大きく、多孔質層が部分的に破れたが、多孔質層とインク吸収層との層間で剥離した。耐水性-2 試験の結果を表 2 に示す。

【0111】実施例 6

実施例 2 で得られた記録用シートにインク吸収性試験と同じ印字を行った後、層間接着強度（Fp）を測定した。先に測定した層間接着強度（Fn）とともに、結果を表 2 に示す。

【0112】次に、印字後のシート表面に表面保護シート（桜井（株）製、LAGプロテクト G055AV50：粘着剤付き）を多孔質層の上にラミネートした。そして、多孔質層と一体になった表面保護シートを記録用シートから剥離した。剥離時には、画像部の剥離抵抗が大きく、多孔質層が部分的に破れたが、多孔質層とインク吸収層との層間で剥離した。耐水性-2 試験の結果を表 2 に示す。

【0113】実施例 7

実施例 3 で得られた記録用シートにインク吸収性試験と同じ印字を行った後、層間接着強度（Fp）を測定した。先に測定した層間接着強度（Fn）とともに、結果を表 2 に示す。

【0114】次に、印字後のシート表面に表面保護シート（桜井（株）製、LAGプロテクト G055AV50：粘着剤付き）を多孔質層の上にラミネートした。そして、多孔質層と一体になった表面保護シートを記録用

シートから剥離した。多孔質層は破れることなく適度な剥離抵抗で、多孔質層とインク吸収層との層間で剥離した。耐水性-2 試験の結果を表 2 に示す。

【0115】実施例 8

実施例 4 で得られた記録用シートにインク吸収性試験と同じ印字を行った後、層間接着強度（Fp）を測定した。先に測定した層間接着強度（Fn）とともに、結果を表 2 に示す。

【0116】次に、印字後のシート表面に表面保護シート（桜井（株）製、LAGプロテクト G055AV50：粘着剤付き）を多孔質層の上にラミネートした。そして、多孔質層と一体になった表面保護シートを記録用シートから剥離した。多孔質層は破れることなく適度な剥離抵抗で、多孔質層とインク吸収層との層間で剥離した。耐水性-2 試験の結果を表 2 に示す。

【0117】

【表 2】

表 2

	Fp/Fn/Fp-Fn (g/15mm)	耐水性-2
実施例 1	900/60/840	×
実施例 2	1050/50/1000	×
実施例 3	45/20/25	×
実施例 4	110/80/30	×
実施例 5	900/60/840	○
実施例 6	1050/50/1000	○
実施例 7	45/20/25	○
実施例 8	110/80/30	○

【0118】表 2 には実施例 1～4 で得られた記録用シートの耐水性-2 試験の結果も示したが、これらに比べて、実施例 5～8 で得られた記録用シートは著しく高い耐水性を示した。従って、実施例 5～8 で得られた記録用シートはサインディスプレイなど屋外使用に耐える高い耐水性を実現できる。

【0119】比較例 2

厚さ 100 μm の易接着処理済みのポリエチレンテレフタレートフィルム（デュボンジャパン社製、メリネックス 705）上に変性ポリビニルアルコール（日本合成化学社製、OKS-7158G）の 15% 水溶液 100 部

にマレイン酸を1.5部添加した塗布液を塗布し、120℃で5分間乾燥して厚さ15μmのインク吸収層を設けた。次に、ドライラミネート用接着剤（東洋モートン社製、AD563）を塗布し、70℃で2分間乾燥して厚さ2μmの接着層を設けた。さらに、この上に、酢酸セルロース（平均酢化度55、粘度平均重合度170）のアセトン10%溶液100部にシクロヘキサノール100部を添加したドーブを塗布し、80℃、90%RHの雰囲気下で3分間乾燥して、平均孔径が0.9μmの孔が高密度に存在する厚さ8μmの多孔質層を形成し

10

た。

【0120】層間強度を測定したところ、多孔質層とインク吸収層とは接着層により強固に接着しており、多孔質層が凝集破壊したために測定できなかった。

【0121】インクの吸収性を評価したところ、2分以上の時間を要した。多孔質層とインク吸収層との間に接着層が介在するため、インク吸収層が充分機能しなかったと推定される。さらに、実施例5と同様に表面保護フィルムをラミネートして剥離しようとしたが、多孔質層が凝集破壊して印刷画像がつぶれてしまった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ド' (参考)
C 0 8 K	3/00	C 0 8 K	5/101
	5/101	C 0 8 L	31/04
C 0 8 L	31/04		83/04
	83/04		91/06
	91/06	B 4 1 J	3/04
101/16			1 0 1 Y
			1 0 1 Z
		C 0 8 L	101/00

Fターム(参考) 2C056 EA04 EA13 FB01 FB02 FB08
 FC06 HA44
 2H086 BA02 BA16 BA31 BA35 BA41
 4D075 AC22 AC23 BB24Y CA08
 CA35 DA04 DB48 DC27 EA07
 EB07 EB19 EB22 EB52 EC03
 4F006 AA02 AA12 AA15 AA16 AA35
 AA36 AA38 AB02 AB20 AB23
 AB24 AB32 BA01 CA01 DA04
 4J002 AA011 AE032 BF021 CC183
 CC193 CD013 CD183 CH053
 CP032 EC077 EH036 EW067
 EX037 EZ007 FD143 FD147
 FD162 FD166 GH00